

528699

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028494 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

A61K 7/043, C08F 265/06

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002846

(22) Date de dépôt international :

26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0211949	26 septembre 2002 (26.09.2002)	FR
0216437	20 décembre 2002 (20.12.2002)	FR
0306121	21 mai 2003 (21.05.2003)	FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14 rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : ILEKTI,
Philippe [FR/FR]; 44, rue Chapon, F-75003 Paris (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'Oréal-D.I.P.I., 25-29,
Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(54) Title: NAIL VARNISH COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION DE VERNIS À ONGLES COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ

(57) Abstract: The invention relates to a nail varnish composition comprising at least one specific sequenced polymer in a cosmetically acceptable medium, said composition being devoid of nitrocellulose and whose average glossiness is more than 50 out of 100. The invention also relates to the use of said composition in order to obtain a glossy, good quality, wear-resistant film which is deposited on the nails.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition de vernis à ongles comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé particulier, ladite composition étant exempte de nitrocellulose et présentant une brillance moyenne supérieure à 50 sur 100. L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une telle composition pour obtenir un film, déposé sur les ongles, brillant, de bonne tenue et résistant à l'usure.

WO 2004/028494 A2

Composition de vernis à ongles comprenant un polymère séquencé

La présente invention a pour objet un vernis à ongles exempt de nitrocellulose comprenant un polymère séquencé. L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin des ongles. Ces compositions peuvent s'appliquer sur les ongles d'êtres humains ou bien encore sur des faux ongles.

Les compositions à appliquer sur l'ongle, de type vernis à ongles ou base de soin pour ongles en milieu solvant, comprennent de manière usuelle, au moins un polymère filmogène, éventuellement un agent plastifiant, des pigments, des agents rhéologiques et des solvants.

La nitrocellulose est un filmogène couramment utilisé dans les vernis à ongles en milieu solvant pour obtenir des compositions brillantes et de bonne tenue.

La nitrocellulose est un polymère constitué par un assemblage de cycles anhydroglucose nitrés en partie obtenu par estérification d'une partie des fonctions hydroxyles libres d'une cellulose par l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique.

Actuellement, la nitrocellulose reste encore le filmogène principal le plus utilisé dans les vernis à ongles à solvants dans des formulations à brillance et tenue optimisées.

Toutefois, les formulations comprenant des nitrocelluloses présentent les inconvénients suivants :

- elles permettent d'obtenir des films avec un niveau de dureté et de brillance corrects, mais avec une tenue dans le temps non satisfaisante, due notamment à la mauvaise résistance du film à l'écaillage.

- elles donnent des films durs qui manquent d'adhérence sur l'ongle. On peut remédier à cet inconvénient, en ajoutant des plastifiants mais, dans ce cas, il faut utiliser des quantités très importantes de plastifiants et de co-résines, de l'ordre de celle de la nitrocellulose. De plus, la présence de plastifiants dans ces formulations se traduit, après filmification et séchage, notamment par une évolution des propriétés du film dans le temps, due à la fois à une lente évaporation des solvants résiduels contenus dans le film après séchage et à une perte potentielle d'une partie des plastifiants, notamment par évaporation, d'où un durcissement du film dans le temps et une mauvaise résistance à l'écaillage.

Certaines formulations connues comprenant de la nitrocellulose présentent le désavantage de jaunir sur l'ongle au cours du temps. En outre, la fabrication de la nitrocellulose, son transport et son incorporation dans des formulations posent des problèmes de sécurité, si bien qu'on cherche à la substituer par d'autres filmogènes.

Les recherches effectuées pour remplacer la nitrocellulose par d'autres agents filmogènes tels que des polyacryliques et des polyuréthanes dans les vernis à ongles, comme par exemple les dispersions aqueuses de polyuréthanes décrits dans le document EP0648485, n'ont pas donné de résultats satisfaisants notamment en termes de tenue et de résistance aux facteurs externes tels que l'eau ou les détergents.

La demande US2002/18759 décrit un copolymère acide acrylique/méthacrylate de butyle comme polymère filmogène permettant de substituer partiellement la nitrocellulose. Les vernis à ongles contenant ce polymère ne présente pas une tenue, en particulier une tenue de la brillance suffisante et nécessite l'ajout de plastifiants.

Le demandeur a découvert une nouvelle voie de formulation d'un vernis à ongles sans nitrocellulose, et qui présente de bonnes propriétés de brillance et de tenue.

Ce vernis à ongles permet également d'obtenir une plastification des films sans recourir à l'adjonction de grandes quantités de plastifiants externes, tout en maintenant un bon niveau de dureté des films et une bonne résistance des vernis sur l'ongle aux chocs et/ou à l'écaillage et donc une amélioration de la tenue dans le temps des vernis sur l'ongle et/ou leur résistance à l'usure.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de vernis à ongles comprenant, dans un solvant organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé filmogène éthylénique linéaire, ladite composition étant exempte de nitrocellulose, le polymère séquencé étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 50 sur 100.

L'invention a également pour objet une composition de vernis à ongles comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère filmogène éthylénique séquencé linéaire tel que décrit ci-après, ladite composition étant exempte de nitrocellulose.

Par "nitrocellulose", on entend tout dérivé nitré de la cellulose, en particulier la nitrocellulose.

Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

5 Par "composition exempte de nitrocellulose", on entend une composition contenant moins de 5%, de préférence moins de 3%, de préférence moins de 2%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%; de préférence moins de 0,1%, de préférence moins de 0,05% de nitrocellulose.

10 L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des ongles comprenant l'application sur les ongles d'au moins une couche de la composition de vernis à ongles telle que définie ci-dessus.

15 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition de vernis à ongles comprenant au moins un polymère séquencé éthylénique, linéaire, filmogène, ladite composition étant exempte de nitrocellulose, pour obtenir un film, une fois étalée sur un support, de brillance à 20° supérieure à 50 sur 100, et accessoirement qui soit de bonne tenue.

20 **Brillance moyenne de la composition**

Par « brillance moyenne », on désigne la brillance telle qu'elle peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

25 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 20° sur le fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

30 Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

35 La brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est avantageusement supérieure ou égale à 50 sur 100, mieux encore, supérieure ou égale à 55, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70 ou mieux encore, supérieure ou égale à 75 sur 100, voire supérieure ou égale à 80 sur 100.

De préférence, la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70, mieux encore, supérieure ou égale à 75, mieux encore, supérieure ou égale à 80, mieux encore, supérieure ou égale à 85 ou mieux encore, supérieure ou égale à 90 sur 100.

On procède à la mesure de la brillance moyenne à 60° comme suit. La brillance peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 60° sur le fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

Selon un mode de mise en œuvre, la brillance de la composition mesurée à 20° est de préférence supérieure ou égale à 60, de préférence 65, 70 ou 75 sur 100, et/ou la brillance de la composition mesurée à 60° est de préférence supérieure ou égale à 80, 85 ou 90 sur 100.

Polymère séquencé :

La composition selon la présente invention contient au moins un polymère séquencé. Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique. Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère filmogène. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

5

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère non élastomère.

10 Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

15 De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< 30\%$, et $R_{2h} < 50\%$.

Plus précisément, le caractère non élastomère du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

20 On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et
25 d'une longueur de 80 mm.

On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

30 Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ϵ_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)
- 35 - on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max} \times 100$$

5

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

10

$$R_{2h} = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

15

Selon un autre mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention ne comprend pas de motif styrène. Par polymère exempt de motif styrène, on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids i) de motif styrène de formule $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ou ii) de motif styrène substitué, comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

20

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

25

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester $-\text{COO}-$ ou amide $-\text{CON}-$. Le groupe ester peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

30

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.

35

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

5 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes.

Dans ce mode de mise en œuvre, les première et deuxième séquences peuvent être reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

15 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

20 Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

25 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles dans le milieu liquide organique de la composition de l'invention.

Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide organique majoritaire en poids contenu dans le milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et liquide organique majoritaire), étant entendu que :

35 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que

ii) chacun des polymères correspondant aux première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

5 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible avec au moins l'un d'entre eux.

10 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un seul liquide organique, ce dernier constitue bien évidemment le liquide majoritaire en poids.

15 Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un liquide organique, c'est-à-dire, au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa). Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est une huile (corps gras) volatile ou non volatile. De préférence, le liquide organique est cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Le milieu liquide organique est cosmétiquement acceptable, en ce sens qu'il est compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

20 Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est le solvant ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tels qu'ils sont décrits ci-après.

25 Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol, ou l'isododécane.

30 De manière générale, le polymère séquencé peut être incorporé dans la composition à une teneur élevée en matières sèches, typiquement supérieure à 10%, supérieure à 20% et de préférence encore supérieure à 30% et de préférence encore supérieure à 45% en poids par rapport au poids total de la composition tout en étant faciles à formuler.

35 De façon préférentielle, le polymère séquencé ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Avantageusement, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids (M_w) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

Chaque séquence ou bloc du polymère séquencé est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des T_g théoriques déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence

tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}) ,$$

ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{g_i} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

Sauf indication contraire, les T_g indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des T_g théoriques.

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

En particulier, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence telles que la première séquence peut être choisie parmi :

a) une séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C,

b) une séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C,

c) une séquence ayant une T_g comprise entre 20 et 40°C,

et la deuxième séquence peut être choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et

« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

a) Séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C a par exemple une T_g allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C.

La séquence ayant une T_g supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

5 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

10

Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

15 - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

20 - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

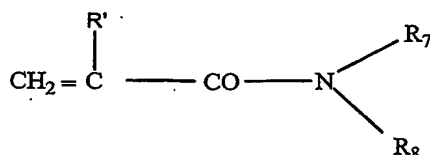
25

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

30 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

35 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C

La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C a par exemple une T_g allant de -100 à 20°C , de préférence inférieure ou égale à 15°C , notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C , par exemple allant de -50°C à 0°C .

La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C .

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

5 - les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

10 Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

c) Séquence ayant une T_g comprise entre 20 et 40°C

15

La séquence qui a une T_g comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

20

La séquence ayant une T_g comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C .

25

La séquence ayant une T_g comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une T_g supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une T_g inférieure ou égale à 20°C .

30

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C . Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la T_g de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

35

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,

lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène

de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxyle) silane,
- et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère séquencé est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Le polymère séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),

une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,

au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,

on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,

on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Premier mode de réalisation

Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,

- 5
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

10 Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

- 15
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

25

Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

30

Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,

35

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

5

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

10

15

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

20

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

25

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

30

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2,5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

35

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89

Second mode de réalisation

Selon un second mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

- 5 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- 10 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- 15 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et
- 20 - une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- 25 - une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- 30 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- 35 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- 40 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- 45 - une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- 50 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

A titre illustratif mais non limitatif les polymères correspondant à ce second mode de réalisation peuvent être réalisés comme suit.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 50,4 g de méthacrylate de méthyle, 21 g d'acide acrylique, 138,6 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g de méthacrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 35°C une deuxième séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

Généralement, les compositions de l'invention contiennent de 0,1 à 60% en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du polymère séquencé selon l'invention.

Milieu solvant

La composition cosmétique peut comprendre un solvant organique ou un mélange de solvants organiques.

Le solvant organique peut être choisi parmi :

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- 5 - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
- les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
- les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
- 10 les éthers cycliques tels que la γ -butyrolactone ;
- les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyl, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate de butyle ;
- 15 - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
- les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane ;
- 20 les alkyl sulfoxides tels que le diméthylsulfoxyde ;
- les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde ;
- les composés hétérocycliques tels que le tétrahydrofuranne ;
- le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle ;
- leurs mélanges.

De préférence, le milieu solvant organique présente une polarité P allant de 0,442 à 0,725.

La polarité est définie en fonction des paramètres de solubilité selon l'espace de solubilité de Hansen suivant la relation suivante:

$$P = \sqrt{(\delta p^2 + \delta h^2)} / \delta t$$

- δh caractérisant les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc...) ;

- δ_p caractérisant les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents.
- et $\delta_t = \sqrt{(\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2)}$, δ_d caractérisant les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires.

5

La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967) ;

- 10 Lorsque le milieu solvant comprend un mélange de solvants, la polarité est déterminée à partir des paramètres de solubilité du mélange qui sont eux mêmes déterminés à partir de ceux des composés pris séparément, selon les relations suivantes :

$$\delta_{d\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{di} \quad ; \quad \delta_{p\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{pi} \quad \text{et} \quad \delta_{h\text{mel}} = \sum_i x_i \delta_{hi}$$

15

où x_i représente la fraction volumique du composé i dans le mélange.

- 20 Comme solvant organique ayant une polarité allant de 0,442 à 0,725, on peut citer en particulier l'acétate de méthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate de butyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, le diacétone alcool, la γ -butyrolactone, le tétrahydrofuranne, le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, et leurs mélanges.

- 25 Le milieu solvant organique peut représenter de 10 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 15% à 80% en poids, et mieux de 20 à 60% en poids.

Polymère filmogène additionnel

30

La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé de la composition selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les

35

polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

Le polymère filmogène peut être choisi en particulier parmi les polymères cellulosiques tels que l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, ou bien encore les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyral, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la
5 résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy.

Comme polymère filmogène, on peut notamment utiliser les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS
10 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

15 Le polymère filmogène additionnel peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 25 % en poids.

20 Plastifiant

La composition peut comprendre, en outre, au moins un agent plastifiant. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants usuels, tels que :

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycérol,
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates,
- des dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles
35 végétales telles que l'huile de ricin;
leurs mélanges.

La quantité de plastifiant peut être choisie par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, de manière à obtenir une composition ayant des propriétés cosmétiquement acceptables. De préférence, l'agent plastifiant est présent en une quantité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15% et mieux inférieure à 10%, encore mieux inférieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition selon l'invention est exempte d'agent plastifiant.

Matière colorante

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre, en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de
5 synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet,
10 cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de
15 copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons
20 métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Autres Additifs

La composition peut comprendre, en outre, d'autres ingrédients utilisés couramment dans les compositions cosmétiques. De tels ingrédients peuvent être choisis parmi les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les tensioactifs, les agents hydratants, les parfums,
30 les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition pour l'utilisation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

5

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant:

- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

10

- une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'invention.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'une bouteille, d'un étui ou d'un tube.

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible.

15

Le récipient est de préférence équipé d'un applicateur pour permettre l'application du produit sur les ongles. Un tel applicateur peut être sous forme d'un pinceau constitué d'au moins une touffe de poils. La touffe de poils peut être implantée à l'extrémité d'une tige portée par l'élément de fermeture. De préférence, les poils sont orientés selon l'axe de la tige. Les poils peuvent être implantés au moyen d'une agrafe, collés, ou obtenus de moulage.

20

Alternativement, l'applicateur se présente sous forme d'un embout en matériau poreux, notamment en mousse à cellules ouvertes ou en feutre.

25

Alternativement encore, l'applicateur peut être sous la forme d'une spatule, notamment en matériau élastomérique.

30

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette ou, par encliquetage. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

35

Le récipient est de préférence réalisé en verre. Toutefois, des matériaux autres que le verre peuvent être utilisés. A titre d'exemple, on citera certains matériaux thermoplastiques, choisis de manière adéquate pour être compatibles avec la composition. Alternativement encore, le récipient peut être en métal.

5

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative l'invention.

Exemple 3 : Vernis à ongles

10	Polymère de l'exemple 1		23,8 g en MA
	Acétate de Butyle		24,99 g
	Isopropanol	1	0,71 g
	Hexylène Glycol		2,5 g
	DC RED 7 Lake		1 g
15	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)		1,3 g

Exemple 4 : Vernis à ongles

20	Polymère de l'exemple 2	2	3,8 g en MA
	Acétate de Butyle		24,99 g
	Isopropanol		10,71 g
	Hexylène Glycol		2,5 g
25	DC RED 7 Lake		1 g
	Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis)		1,3 g
	Acétate d'éthyle	qsp	100 g

30

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition de vernis à ongles exempte de nitrocellulose caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu solvant organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène, ledit polymère séquencé étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 10 50 sur 100.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère séquencé est non élastomère.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère séquencé est exempt de motif styrène.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-. 20
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère séquencé n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C). 25
6. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence. 30
7. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes. 35

8. – Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

5

9. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences incompatibles dans ledit milieu liquide organique.

10. – Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

11. – Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la première séquence du polymère est choisie parmi :

- 15 a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et
la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

20

12. – Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

25

13. – Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

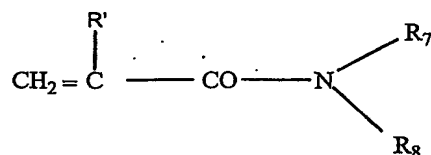
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

30 dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

35 dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

14. – Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

15. – Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

16. – Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

17. - Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.

18. - Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

19. - Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

20. - Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

21. - Composition selon l'une des revendications 11 à 20, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

22. - Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

23. - Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que la première séquence est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

24. - Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

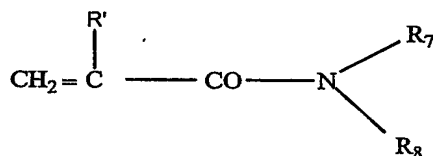
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

5 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle
10 ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



15 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,
- et leurs mélanges.

20 25. - Composition selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

25 26. - Composition selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30 27. - Composition selon l'une des revendications à 21 à 26, caractérisée en ce que la deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

28. - Composition selon l'une des revendications à 21 à 27, caractérisée en ce que la deuxième séquence est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

5

29. - Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

10 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

15 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C_4 à C_{12} ,

20 - les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide, et leurs mélanges.

30. - Composition selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

25

31. - Composition selon l'une des revendications 21 à 30, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

30

32. - Composition selon l'une des revendications 11 à 20, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

35

33. - Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

34. - Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

35. - Composition selon l'une des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

36. - Composition selon l'une des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

37. - Composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

38. - Composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 37, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

39. - Composition selon l'une des revendications 37 ou 38, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

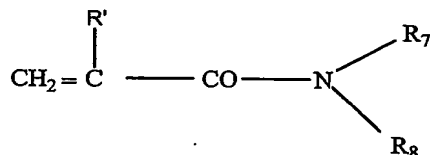
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $CH_2 = CH-COOR_2$

- 5 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



- 10 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,
- et leurs mélanges.

15

40. - Composition selon l'une des revendications 36 à 39, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

20

41. - Composition selon l'une des revendications 37 à 40, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

25

42. - Composition selon l'une des revendications 32 à 41, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

30

43. - Composition selon l'une des revendications 32 à 41, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C

44. - Composition selon la revendication 42 ou 43, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- 5 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
10 R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;
15 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

20 45. - Composition selon l'une des revendications 42 à 44, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.

25 46. - Composition selon l'une des revendications 42 à 45, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30 47. - Composition selon l'une des revendications 5 à 8 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

35 48. - Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

49. - Composition selon la revendication 47 ou 48, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, et

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxyle) silane,

- et leurs mélanges.

50. - Composition selon l'une des revendications 47 ou 48, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

51. - Composition selon l'une des revendications 47 ou 48, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

52. - Composition selon l'une des revendications 47 ou 48, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

53. - Composition selon l'une des revendications 47 à 52, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

54. - Composition selon la revendication 7 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

55. - Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

56. - Composition selon la revendication 55, caractérisée en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.

57. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 300 000.

58. - Composition selon la revendication 57, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

59. - Composition selon la revendication 58, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 70 000.

5 60. - Composition selon l'une des revendications 57 à 59, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

10 61. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère; de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.

62. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu solvant organique comprend un solvant organique choisi parmi :

- 15 - les cétones liquides à température ambiante tels que les méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
 - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
 - les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
 - 20 - les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
- les éthers cycliques tels que la γ -butyrolactone ;
- 25 - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyl, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle, l'acétate de méthoxypropyle, le lactate de butyle ;
 - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
 - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le
 - 30 dodécane, le cyclohexane ;
- les alkyl sulfoxides tels que le diméthylsulfoxyde ;
- les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde ;
- les composés hétérocycliques tels que le tétrahydrofuranne ;
- le carbonate de propylène, le 3-éthoxypropionate d'éthyle ;
- 35 - leurs mélanges.

63. - Composition selon la revendication 62, caractérisée en ce que le milieu solvant organique présente une polarité P allant de 0,442 à 0,725.

5 64. - Composition selon la revendication 62 ou 63, caractérisée en ce que le milieu solvant organique représente de 10 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 15% à 80% en poids, et mieux de 20 à 60% en poids.

10 65. - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière colorante.

66. - Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présent en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

15 67. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle contient un agent plastifiant présent en une quantité inférieure à 20%, de préférence inférieure à 15% et mieux inférieure à 10%, encore mieux inférieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 68. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est supérieure ou égale à 50 sur 100, mieux encore, supérieure ou égale à 55, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70 ou mieux encore, supérieure ou égale à 75 sur 100, voire supérieure ou égale à 80 sur 100.

25 69. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60, mieux encore, supérieure ou égale à 65, mieux encore, supérieure ou égale à 70, mieux encore, supérieure ou égale à 75, mieux encore, supérieure ou égale à 80, mieux encore, supérieure ou égale à 85 ou mieux encore, supérieure ou égale à 90 sur 100.

70. - Ensemble cosmétique comprenant :

35 a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

71. - Ensemble cosmétique selon la revendication 70 caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en verre.

5 72. Ensemble cosmétique selon la revendication 70, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau autre que le verre.

73. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 70 à 72, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

10 74. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 70 à 72, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage.

15 75. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 70 à 74, caractérisé en ce qu'il comporte un applicateur sous forme d'un pinceau comprenant au moins une touffe de poils.

76. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 70 à 74, caractérisé en ce qu'il comporte un applicateur différent d'un pinceau.

20 77. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des ongles comprenant l'application sur les ongles d'au moins une couche d'une composition de vernis à ongles selon l'une des revendications 1 à 69.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028494 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

A61K 7/043, C08F 265/06, A61K 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002846

(22) Date de dépôt international :

26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0211949	26 septembre 2002 (26.09.2002)	FR
0216437	20 décembre 2002 (20.12.2002)	FR
0306121	21 mai 2003 (21.05.2003)	FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14 rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ILEKTI,
Philippe [FR/FR]; 44, rue Chapon, F-75003 Paris (FR).
LION, Bertrand [FR/FR]; 3, rue Monsieur le Prince,
F-95270 Luzarches (FR).

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'Oréal-D.I.P.I, 25-29,
Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale:

8 juillet 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: NAIL VARNISH COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION DE VERNIS À ONGLES COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ

(57) Abstract: The invention relates to a nail varnish composition comprising at least one specific sequenced polymer in a cos-
metically acceptable medium, said composition being devoid of nitrocellulose and whose average glossiness is more than 50 out of
100. The invention also relates to the use of said composition in order to obtain a glossy, good quality, wear-resistant film which is
deposited on the nails.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition de vernis à ongles comprenant, dans un milieu cosmétiquement
acceptable, au moins un polymère séquencé particulier, ladite composition étant exempte de nitrocellulose et présentant une brillance
moyenne supérieure à 50 sur 100. L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une telle composition pour obtenir un film, déposé
sur les ongles, brillant, de bonne tenue et résistant à l'usure.

WO 2004/028494 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/02846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/043 C08F265/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 106 820 A (MIDHA SANJEEV ET AL) 22 August 2000 (2000-08-22) synthèse polymérique de l'exemple 3 claim 1; examples 8,9 column 3, line 38 - line 49 column 4, line 53 - line 56 column 5, line 56 - line 60 ----	1-5,7,9, 11-13, 15-54, 61-64,77
X	FR 2 710 552 A (LVMH RECH) 7 April 1995 (1995-04-07) mélanges 2 et 3 claims 1-23; example 8 ----- -/-	1-5,7,9, 11-14, 21-26, 59, 61-66,77

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02846

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 November 2001 (2001-11-30) claims 1-34; example 4 -----	1, 3-5, 7, 9, 11-17, 21-31, 57-64, 77
P, X	FR 2 832 720 A (OREAL) 30 May 2003 (2003-05-30) claims 1, 40-48, 53, 54, 56; example 3 -----	1, 4, 7, 9, 11, 12, 18, 19, 22, 23, 26, 32, 36-38, 61-64, 77
A	EP 1 192 930 A (OREAL) 3 April 2002 (2002-04-03) paragraph '0071! - paragraph '0076!; claims 1-31; example 1 -----	1, 12-26, 29-31
A	FR 2 803 743 A (ATOFINA) 20 July 2001 (2001-07-20) page 15, line 6 - page 16, line 25; claims 1-8, 12; examples 1-5; tables 1-3 page 7, line 6 - line 31 -----	1-5, 7, 11-31, 47-54, 61, 65, 66, 68-77
A	FR 2 791 987 A (OREAL) 13 October 2000 (2000-10-13) claims 1-18; example 3 -----	1-77

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/03/02846

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6106820	A	22-08-2000	US 6165457 A	26-12-2000
			AU 7685298 A	08-12-1998
			BR 9809816 A	20-06-2000
			CN 1259862 T	12-07-2000
			EP 0984768 A1	15-03-2000
			JP 2001527559 T	25-12-2001
			WO 9851276 A1	19-11-1998
			ZA 9803963 A	08-12-1998
FR 2710552	A	07-04-1995	FR 2710552 A1	07-04-1995
			DE 69429923 D1	28-03-2002
			DE 69429923 T2	29-08-2002
			EP 0721486 A1	17-07-1996
			ES 2173126 T3	16-10-2002
			WO 9509207 A1	06-04-1995
			JP 9503243 T	31-03-1997
			JP 3388748 B2	24-03-2003
			US 5681877 A	28-10-1997
FR 2809306	A	30-11-2001	FR 2809306 A1	30-11-2001
			AU 766061 B2	09-10-2003
			AU 6245401 A	03-12-2001
			BR 0106661 A	02-04-2002
			CA 2377854 A1	29-11-2001
			CN 1380828 T	20-11-2002
			EP 1283698 A1	19-02-2003
			WO 0189470 A1	29-11-2001
			HU 0302198 A2	28-10-2003
			JP 2003534264 T	18-11-2003
			RU 2223742 C2	20-02-2004
			US 2002115780 A1	22-08-2002
FR 2832720	A	30-05-2003	FR 2832720 A1	30-05-2003
			WO 03046033 A1	05-06-2003
EP 1192930	A	03-04-2002	FR 2814673 A1	05-04-2002
			EP 1192930 A1	03-04-2002
			JP 2002145726 A	22-05-2002
			US 2002061319 A1	23-05-2002
FR 2803743	A	20-07-2001	FR 2803743 A1	20-07-2001
			AU 2686701 A	24-07-2001
			EP 1246599 A2	09-10-2002
			WO 0151018 A2	19-07-2001
FR 2791987	A	13-10-2000	FR 2791987 A1	13-10-2000
			AT 248868 T	15-09-2003
			CA 2304404 A1	06-10-2000
			DE 60004911 D1	09-10-2003
			EP 1043343 A1	11-10-2000
			JP 3362783 B2	07-01-2003
			JP 2000319325 A	21-11-2000
			US 6552146 B1	22-04-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC 03/02846

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/043 C08F265/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 106 820 A (MIDHA SANJEEV ET AL) 22 août 2000 (2000-08-22) synthèse polymérique de l'exemple 3 revendication 1; exemples 8,9 colonne 3, ligne 38 - ligne 49 colonne 4, ligne 53 - ligne 56 colonne 5, ligne 56 - ligne 60 ---	1-5,7,9, 11-13, 15-54, 61-64,77
X	FR 2 710 552 A (LVMH RECH) 7 avril 1995 (1995-04-07) mélanges 2 et 3 revendications 1-23; exemple 8 --- -/--	1-5,7,9, 11-14, 21-26, 59, 61-66,77

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30) revendications 1-34; exemple 4	1,3-5,7, 9,11-17, 21-31, 57-64,77
P,X	FR 2 832 720 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30) revendications 1,40-48,53,54,56; exemple 3	1,4,7,9, 11,12, 18,19, 22,23, 26,32, 36-38, 61-64,77
A	EP 1 192 930 A (OREAL) 3 avril 2002 (2002-04-03) alinéa '0071! - alinéa '0076!; revendications 1-31; exemple 1	1,12-26, 29-31
A	FR 2 803 743 A (ATOFINA) 20 juillet 2001 (2001-07-20) page 15, ligne 6 -page 16, ligne 25; revendications 1-8,12; exemples 1-5; tableaux 1-3 page 7, ligne 6 - ligne 31	1-5,7, 11-31, 47-54, 61,65, 66,68-77
A	FR 2 791 987 A (OREAL) 13 octobre 2000 (2000-10-13) revendications 1-18; exemple 3	1-77

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête internationale No

PCT 03/02846

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6106820	A	22-08-2000	US 6165457 A	26-12-2000
			AU 7685298 A	08-12-1998
			BR 9809816 A	20-06-2000
			CN 1259862 T	12-07-2000
			EP 0984768 A1	15-03-2000
			JP 2001527559 T	25-12-2001
			WO 9851276 A1	19-11-1998
			ZA 9803963 A	08-12-1998
FR 2710552	A	07-04-1995	FR 2710552 A1	07-04-1995
			DE 69429923 D1	28-03-2002
			DE 69429923 T2	29-08-2002
			EP 0721486 A1	17-07-1996
			ES 2173126 T3	16-10-2002
			WO 9509207 A1	06-04-1995
			JP 9503243 T	31-03-1997
			JP 3388748 B2	24-03-2003
			US 5681877 A	28-10-1997
FR 2809306	A	30-11-2001	FR 2809306 A1	30-11-2001
			AU 766061 B2	09-10-2003
			AU 6245401 A	03-12-2001
			BR 0106661 A	02-04-2002
			CA 2377854 A1	29-11-2001
			CN 1380828 T	20-11-2002
			EP 1283698 A1	19-02-2003
			WO 0189470 A1	29-11-2001
			HU 0302198 A2	28-10-2003
			JP 2003534264 T	18-11-2003
			RU 2223742 C2	20-02-2004
			US 2002115780 A1	22-08-2002
FR 2832720	A	30-05-2003	FR 2832720 A1	30-05-2003
			WO 03046033 A1	05-06-2003
EP 1192930	A	03-04-2002	FR 2814673 A1	05-04-2002
			EP 1192930 A1	03-04-2002
			JP 2002145726 A	22-05-2002
			US 2002061319 A1	23-05-2002
FR 2803743	A	20-07-2001	FR 2803743 A1	20-07-2001
			AU 2686701 A	24-07-2001
			EP 1246599 A2	09-10-2002
			WO 0151018 A2	19-07-2001
FR 2791987	A	13-10-2000	FR 2791987 A1	13-10-2000
			AT 248868 T	15-09-2003
			CA 2304404 A1	06-10-2000
			DE 60004911 D1	09-10-2003
			EP 1043343 A1	11-10-2000
			JP 3362783 B2	07-01-2003
			JP 2000319325 A	21-11-2000
			US 6552146 B1	22-04-2003